

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05097961 A**(43) Date of publication of application: **20.04.93**

(51) Int. Cl.

C08G 18/50
C08G 18/00
C08G 18/48
C08J 9/02
F25D 23/08
/(C08G 18/50 , C08G101:00)
C08L 75:04

(21) Application number: **03280227**(22) Date of filing: **08.10.91**(71) Applicant: **HITACHI LTD**

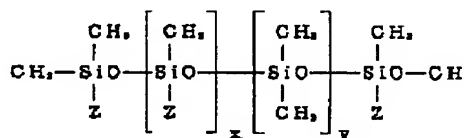
(72) Inventor: **KUROISHI KAZUYOSHI**
NAKA REIJI

(54) **RIGID POLYURETHANE FOAM, ITS PRODUCTION AND HEAT INSULATING MATERIAL AND REFRIGERATOR USING THE SAME** COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain the subject foam, excellent in adhesion to surface materials with hardly any voids by reacting a specific polyol component with an isocyanate component in the presence of a foaming agent containing water, a specified foam stabilizer and a catalyst.

CONSTITUTION: The objective non-fluorocarbon foam is obtained by reacting (A) a polyol component of (i) 65-85wt.% polyol, prepared by adding ethylene oxide and propylene oxide to tolylenediamine and having 270-330 OH value and (ii) 15-35wt.% polyol, obtained by adding propylene oxide to methylglucoside and having 400-460 OH value with (B) an isocyanate component such as preferably diphenylmethane diisocyanate in the presence of (C) a foaming agent containing water, (D) a foam stabilizer which is a polyalkylene glycol silicone block copolymer expressed by the formula [Z is $(CH_3)_a-(OC_2H_4)_b-(OC_3H_6)_c-OCH_3$; (a) is 3; (b) is 18-22; (c) is 6-10; (x) is 1-3; (y) is 10-14] and (E) a catalyst.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 9 7 9 6 1

(43) 公開日 平成5年(1993)4月20日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 G	18/50	N E E	8620- 4 J	
	18/00	N G N	8620- 4 J	
	18/48	N E A	8620- 4 J	
C O 8 J	9/02	C F F	8927- 4 F	
F 2 5 D	23/08	A	7380- 3 L	
審査請求 未請求 請求項の数 6				(全 1 0 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-260227

(22) 出願日 平成3年(1991)10月8日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 黒石 一義

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地

株式会社日立製作所栃木工場内

(72) 発明者 中 礼司

栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地

株式会社日立製作所栃木工場内

(74) 代理人 弁理士 薄田 利幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム及びその製造方法と断熱材並びにそれを用いた冷蔵庫

(57) 【要約】

【目的】 フロン規制の対象となるC F Cやその代替物質を完全に含まない、ノンフロンの硬質ポリウレタンフォームを得ることを目的とする。

【構成】 発泡剤として水を使用すると共に、ポリオール成分として、トリレンジアミンにE OとP Oを付加して得られるO H価2,70～330のポリオール65～85重量%、及びメチルグルコシドにP Oを付加して得られるO H価400～460のポリオール15～35重量%のポリオール混合物を使用し、かつ、特定分子量構造のポリアルキレングリコールシリコンブロック共重合体を整泡剤として組合せて使用するものである。

【効果】 これにより、ノンフロンの、しかもバランスのとれた物質を有し、特に面材との接着性や寸法安定性に優れ、ボイドの少ない硬質ポリウレタンフォームが得られ、大気汚染規制対象のC F Cを100%削減でき、オゾン層破壊の恐れが全くなくなる。

1

2

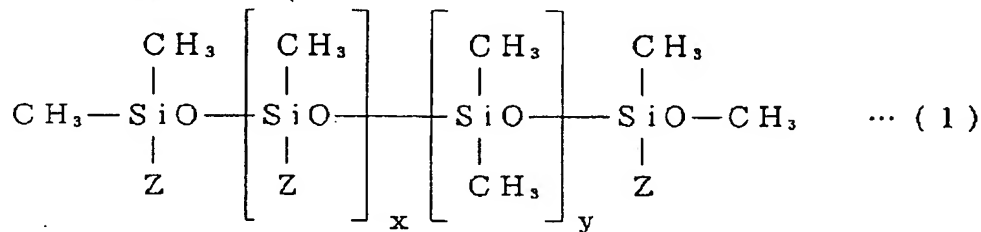
【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオール成分とイソシアネート成分とを水を含む発泡剤、整泡剤及び触媒の存在下で反応させて成る硬質ポリウレタンフォームであつて、前記ポリオール成分が、

(a) トリレンジアミンにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加して得られるOH価270～330のポリオール65～85重量%、及び、

* (b) メチルグルコシドにプロピレンオキシドを付加して得られるOH価400～460のポリオール15～35重量%のポリオール混合物から成り、かつ前記整泡剤が下記の一般式(1)で表わされるポリアルキレングリコールシリコーンブロック共重合体を使用して成る硬質ポリウレタンフォーム。

【化1】



ただし、Zは $-(\text{CH}_3)_a-(\text{OC}_2\text{H}_4)_b-(\text{OC}_3\text{H}_6)_c-\text{OCH}_3$

で表われ、aは3、bは18～22、及びcは6～10；xは1～

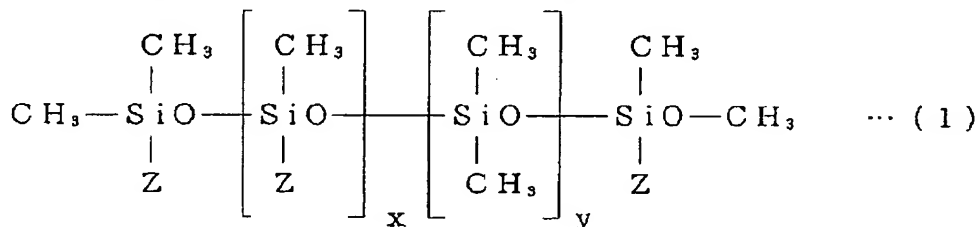
3、yは10～14。

【請求項2】ポリオール成分とイソシアネート成分とを発泡剤、整泡剤、及び触媒の存在下において反応させて形成する硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、前記発泡剤として水を使用すると共に前記ポリオール成分が、

(a) トリレンジアミンにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加して得られるOH価270～330のポリオール65～85重量%、及び

※ (b) メチルグルコシドにプロピレンオキシドを付加して得られるOH価400～460のポリオール15～35重量%のポリオール混合物から成り、そのポリオール混合物の平均OH価が300～360であるものを使用し、かつ前記整泡剤が下記の一般式(1)で表わされるポリアルキレングリコールシリコーンブロック共重合体を使用して成る硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【化2】



ただし、Zは $-(\text{CH}_3)_a-(\text{OC}_2\text{H}_4)_b-(\text{OC}_3\text{H}_6)_c-\text{OCH}_3$

で表われ、aは3、bは18～22、及びcは6～10；xは1～

3、yは10～14。

【請求項3】上記イソシアネート成分が、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びこれらイソシアネートの変性物の少なくとも1種からなり、その使用量を上記ポリオール混合物成分のOH基に対する前記イソシアネート成分のNCO基の比率NCO/OHが0.9～1.1となるようにした請求項2記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】上記発泡剤の水が、ポリオール成分100重量部に対し4～6重量部である請求項2もしくは3記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】請求項1記載の硬質ポリウレタンフォームから成る断熱材。

【請求項6】請求項5記載の硬質ポリウレタンフォームから成る断熱材にて断熱部を構成した冷蔵庫。

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発泡剤に水を使用した、特に面材との接着性に優れ、ボイドの少ない硬質ポリウレタンフォーム及びその製造方法と断熱材並びにそれを用いた冷蔵庫に関する。

【0002】

【従来の技術】硬質ポリウレタンフォームとしては、従来からポリオール成分とイソシアネート成分とを、発泡剤、整泡剤及び触媒の存在下において反応させたものが良く知られている。従来技術では、独立気泡を有し優れた断熱性を示す硬質ポリウレタンフォームを生産性良く得るために、上記発泡剤としては、そのほとんどが低沸点の例えばトリクロロモノフルオロメタンの如きフルオロカーボン系発泡剤が使用され、これに水を加えて水とイソシアネートとの反応によって発生するCO₂ガスを補助発泡剤として併用することが多い。

【0003】なお、この種の硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関連する従来技術としては、例えば特開昭59-84913号及び特開昭62-81414号公報等が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術において、発泡剤として常用されているトリクロロモノフルオロメタン(CCl₃F)は、難分解性CFC(Chloro Fluoro Carbon)の一つである。この種の難分解性CFCが大気中に放出されると成層圏におけるオゾン層破壊や温室効果による地表温度上昇が生じるとされ、近年世界的な環境汚染問題となり、現在、これらの難分解性CFCの生産量及び消費量が規制されており、いずれ使用できなくなる。

【0005】前述の通り、上記従来技術では発泡剤としてトリクロロモノフルオロメタンと水を併用したものがほとんどであるが、最近では発泡剤中の水の配合量を増加したり、あるいは規制対象外の代替物質を使用して上記トリクロロモノフルオロメタンの使用量を削減する検討が種々行われている。

【0006】また、発泡剤の全てに水を使用して硬質ポ*

*リウレタンフォームを得ることもできるが、バランスのとれた物性を有する硬質ポリウレタンフォーム、特に面材との接着性や寸法安定性に優れ、ボイドの発生が少ないものは、まだ得られていない。なお、ボイドとは、発泡時の気泡成長中に破泡してフォームに亀裂が入り、そこにガスが溜って生じた空洞のことをいう。フォームは面材と接触して流動するため、整泡力や粘弾性のバランスが悪いと破泡してボイドが生じる。特に、独立気泡の場合は気泡内圧が高くなるため、破泡したときに亀裂が入りやすく、そこで整泡剤の選択が重要となる。

【0007】したがって、本発明の目的は上記従来の問題点を解決することにある、その第1の目的は発泡剤としてトリクロロモノフルオロメタン等のフルオロカーボン系発泡剤(代替物質を含む)を全く使用せず、全て水を使用し、バランスのとれた物性を有する、特に面材との接着性や寸法安定性に優れ、ボイドの発生が少ない改良された硬質ポリウレタンフォームを、第2の目的はその製造方法を、第3の目的はそれにより形成された断熱材を、そして第4の目的はそれを用いた冷蔵庫を、それぞれ提供することにある。

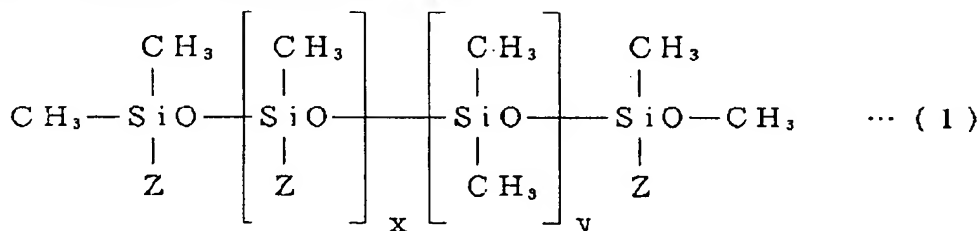
【0008】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的は、

(1) ポリオール成分とイソシアネート成分とを水を含む発泡剤、整泡剤及び触媒の存在下で反応させて成る硬質ポリウレタンフォームであって、前記ポリオール成分が、(a) トリレンジアミンにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加して得られるOH価270~330のポリオール65~85重量%、及び(b) メチルグルコシドにプロピレンオキシドを付加して得られるOH価400~460のポリオール15~35重量%のポリオール混合物から成り、かつ前記整泡剤が下記的一般式(1)で表わされるポリアルキレングリコールシリコーンブロック共重合体を使用して成る硬質ポリウレタンフォームにより、達成される。

【0009】

【化3】

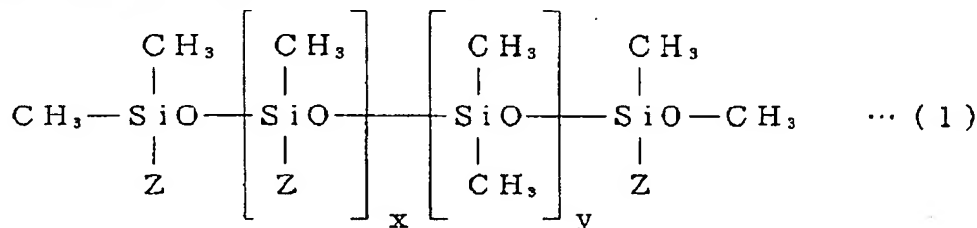


ただし、Zは—(CH₃)_a—(OC₂H₄)_b—(OC₃H₇)_c—OCH₃

で表われ、aは3、bは18~22、及びcは6~10；xは1~

3、yは10~14。

【0010】上記第2の目的は、(2) ポリオール成分とイソシアネート成分とを発泡剤、整泡剤及び触媒の存在下において反応させて形成する硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、前記発泡剤として水を使用すると共に、前記ポリオール成分が、(a) トリレンジアミンにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加して得られるOH価270～330のポリオール65～85重量%、及び(b) メチルグルコシドにプロピレンオキシドを付加して得られるOH価400～460のボ*



ただし、Zは $-(\text{CH}_3)_a-(\text{OC}_2\text{H}_4)_b-(\text{OC}_3\text{H}_6)_c-\text{OCH}_3$

で表われ、aは3、bは18～22、及びcは6～10；xは1～

3、yは10～14。

【0012】また、上記第2の目的は、(3) 上記イソシアネート成分が、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びこれらイソシアネートの変性物の少なくとも1種から成り、その使用量を上記ポリオール混合物成分のOH基に対する前記イソシアネート成分のNCO基の比率NCO/OHが0.9～1.1となるようにした上記(2)記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法により、さらにまた、(4) 上記発泡剤の水が、ポリオール成分100重量部に対し4～6重量部である上記(2)もしくは(3)記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法により、達成される。

【0013】上記第3の目的は、(5) 上記(1)記載の硬質ポリウレタンフォームから成る断熱材により、達成される。

【0014】そして、上記第4の目的は、(6) 上記(5)記載の硬質ポリウレタンフォームから成る断熱材にて断熱部を構成した冷蔵庫により、達成される。

【0015】

【作用】本発明は、前述のとおり発泡剤として全て水を使用し、かつ、特殊な組成の混合ポリオール組成物と整泡剤とを組合せて使用することを特徴としている。一般に水を発泡剤として使用した場合は、水とイソシアネートとの反応による尿素結合の生成が増大するため、得られるフォームが脆くなり面材との接着性が極端に低下する。このためポリオール成分の改良等が必要であるが、接着性改良のため低官能、低OH価のポリオールを使用するとポリマーの強度が低下し、寸法安定性の低下やボ

*リオール15～35重量%のポリオール混合物から成り、そのポリオール混合物の平均OH価が300～360であるものを使用し、かつ前記整泡剤が下記的一般式(1)で表わされるポリアルキレングリコールシリコンブロック共重合体を使用して成る硬質ポリウレタンフォームの製造方法により、達成される。

【0011】

【化4】

イドが発生しやすくなる等の問題が生じ、これらの物性バランスがとれた硬質ポリウレタンフォームを得ることは困難であった。

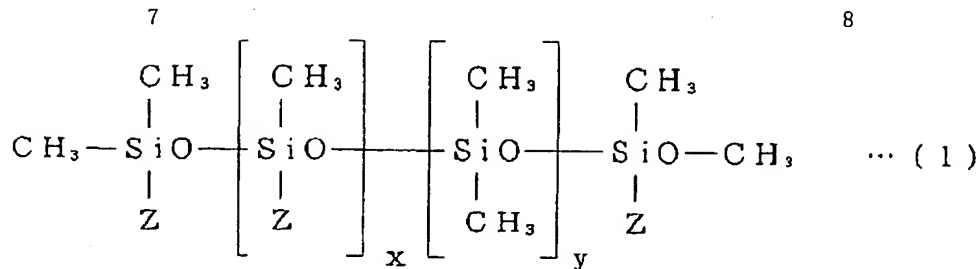
【0016】そこで本発明では、混合ポリオール組成物として前述の通り、(a) トリレンジアミンにエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加して得られるOH価270～330のポリオール65～85重量%、及び(b) メチルグルコシドにプロピレンオキシドを付加して得られるOH価400～460のポリオール15～35重量%のポリオール混合物で、そのポリオール混合物の平均OH価が300～360であるものを使用することにより、ポリマーの強度を保持し、寸法安定性を低下させることなく面材との接着性を確保することができるようになった。

【0017】特に、前記ポリオール混合物の平均OH価は、300を下まわると寸法安定性が低下し、360を超えると接着性が低下するので、OH価は300～360であることが安定した硬質ポリウレタンフォームを得る上で望ましい。

【0018】さらに本発明では、整泡剤として前述の通り、下記的一般式(1)で表わされるポリアルキレングリコールシリコンブロック共重合体を上記混合ポリオール組成物と組合せて使用することにより、フォーム成長中の気泡強度が向上し破泡しにくくなり、ボイドの発生が極めて少ない優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることを可能にしたものである。

【0019】

【化5】



ただし、Zは $-(\text{CH}_3)_a-(\text{OC}_2\text{H}_4)_b-(\text{OC}_3\text{H}_6)_c-\text{OCH}_3$

で表われ、aは3、bは18~22、及びcは6~10；xは1~

3、yは10~14。

【0020】上記整泡剤は、ポリオール成分100重量部に対し0.5~5重量部、好ましくは2~4重量部使用することが望ましい。この整泡剤の役割はポリオール混合物の組成と同様に極めて重要である。そこで整泡剤の役割について付記すると、次のような機能を挙げることができる。

(1) 乳化作用…攪拌混合時に均一混合状態をつくる。 20

(2) 表面張力低下作用…まき込みガスを細分化し気泡の核を生成、また、気泡成長時に気泡の合体を防止し、均一な気泡を生成する。

(3) 表面粘弾性…気泡成長時の破泡を防止し、独立気泡を生成する。

なお、これらの機能は、整泡剤の分子量設定や、使用するポリオールの組成により大きく変動する。

【0021】一方、本発明に使用されるイソシアネート成分としては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びこれらを部分的に種々の方法や化合物で変性したイソシアネートなどが好ましく、これらのいずれか1種、もしくは2種以上を混合して使用してもよい。また、その使用量は上記ポリオール混合物成分のOH基に対する前記イソシアネート成分のNCO基の比率NCO/OHが0.9~1.1となるようにすることが好ましく、特に好ましくはNCO/OH=1.0である。 30

【0022】発泡剤は、本発明では水を使用し、ポリオール成分100重量部に対し、4~6重量部、好ましくは4.5~5.5重量部使用する。 40

【0023】また、本発明で使用される触媒としては、例えばテトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリメチルアミノエチルピペラジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシアルアミン、ジメチルベンジルアミン、メチルモルホリン、エチルモルホリン、N置換イミダゾールなどの第3級アミン類が好ましく、これらを2種以上混合して使用してもよ 50

い。これらの触媒は、ポリオール成分100重量部に対し0.3~10重量部、好ましくは1~5重量部使用される。

【0024】本発明の硬質ポリウレタンフォームとしては、必要に応じて通常用いられている難燃剤、充填剤、強化繊維、着色剤等の添加剤を含有させることもできる。

【0025】本発明の硬質ポリウレタンフォームは、ワンショット法、準プレポリマー法、プレポリマー法、スプレー法、その他種々の周知の方法によって製造できるが、なかでもワンショット法が好ましく用いられる。

【0026】また、硬質ポリウレタンフォームの製造は、当業界で用いられている通常の発泡機で行えば良く、例えばプロマート社製PU-30型発泡機等が用いられる。

【0027】発泡条件は、発泡機の種類により多少異なるが、通常は液温20~40℃、吐出圧力80~150kg/cm²、吐出量15~30kg/min、型温30~60℃が好ましく、更に好ましくは液温30℃、吐出圧力120kg/cm²、吐出量25kg/min、型温45℃である。

【0028】本発明により得られる水発泡の硬質ポリウレタンフォームは、密度が自由発泡密度で23~29kg/m³、パネル発泡密度が35~42kg/m³であり、面材との接着性に優れ、かつ寸法安定性は従来のトリクロロモノフルオロメタンを用いた硬質ポリウレタンフォームと同等もしくはそれ以上で、ボイドの発生については従来品に比べ極めて少ない。さらに、断熱特性や流動性にも優れており断熱材としてバランスのとれた物性が得られる。

【0029】このため、特に冷蔵庫等の断熱材として極めて優れており、さらにその他の電気機械器具、建築構造物や車輛等の断熱材あるいは断熱成形品として有効に使用することができる。さらにまた、これらの断熱材としての用途のほか比重が小さく、かつ硬質である性質を利用して、漁業用ブイ、その他の浮力材としても有効に使用できる。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比しながら、さらに詳細に説明する。

【0031】なお、実施例の説明の中で、特にことわりがない限り「部」及び「%」は重量による。

【0032】〈比較例1~2〉ポリオール成分として表1に示す平均OH価465のポリオール混合物100部（但し、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドの略）、発泡剤として水1.5部とトリクロロモノフルオロメタン（CFCの1種）46部（但し、比較例2は水5.5部のみ）、触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン（花王社製の商品名：カオーライザーN_o1を使用）とトリメチルアミノエチルピペラジン（花王社製の商品名：カオーライザーN_o8を使用）とを2:1に混合したもの2.5部、整泡剤として従来の有機シリコン系化合物（日本ユニカー社製の商品名：L-5340を使用）1.5部、そしてイソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート（NCO%=31のもの）必要量（NCO/OH=1.10）を使用し、液温20℃で発泡硬化させた。

【0033】〈実施例1~6〉及び〈比較例3~5〉ポリオール成分として表1に示す平均OH価313~352のポリオール混合物100部、発泡剤として水4.0~5.0部、触媒としてトリメチルアミノエチルピペラジンとエチルモルホリン（花王社製の商品名：カオーライザーN_o22を使用）とを1:1に混合したもの2.5部、整泡剤として表2に示す実施例8のもの2.0部（但し、比較例3は比較例1と同じ整泡剤を使用）、そしてイソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート（NCO%=31のもの）必要量（NCO/OH=1.00）を使用し、液温30℃で発泡硬化させた。

【0034】〈実施例7~12〉及び〈比較例6~9〉表1の実施例3と同一組成で、整泡剤として表2に示す分子構造のものを使用し、液温30℃で発泡硬化させ

た。

【0035】以上の結果を表1及び表2に示す。なお、表1及び表2において、各試料の物性は次のような評価方法により調べた。

【0036】（1）自由発泡密度：内寸法200×200×200mmの材質がベニア材の型の中で発泡を行った場合のコア密度（kg/m³）。

【0037】（2）パネル発泡密度：内寸法400W（幅）×600L（長さ）×35T（厚さ）mmの材質がアルミの型の中で、型温40℃で発泡を行った場合の全体密度（kg/m³）。

【0038】（3）接着性：上記（2）項と同一の型の内側に50W×150L×0.5Tmmの塗装鉄板を貼り付け、型温40℃で発泡を行った後6分で脱型し、その直後に前記の塗装鉄板を長さ方向に引きはがしたときの強度。

【0039】○：1.2kg/cm以上

△：0.6kg/cm以上、1.2kg/cm未満

×：0.6kg/cm未満

（4）寸法安定性：400W×600L×35Tmmのパネルフォームを低温側-20℃、高温側70℃で2ヶ月間放置したときの厚さ寸法の変化率。

【0040】@：0.5%未満

○：0.5%以上、1.0%未満

△：1.0%以上、2.0%未満

×：2.0%以上

（5）ボイドの発生状態：内寸法300W×1,200L×50Tmmの材質がアルミの型の中で、型温40℃で発泡を行ったときの表層ボイドの発生状態。

【0041】@：ほとんどボイド発生せず

○：大きさ20φ以下の小ボイド若干有

△：大きさ20φ以下の小ボイド多数有

×：大きさ20φを超える大ボイド多数有

【0042】

【表1】

〈表 1〉

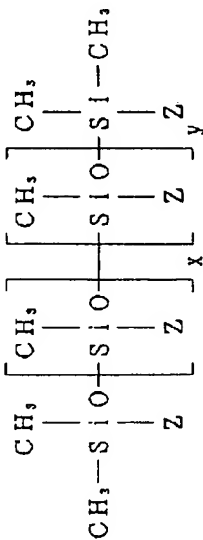
		比較例						実施例					
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	6
ポリオール	(a)トリレンジアミン OH価=300	-	-	70	90	60		65	70	80	85	80	80
	(b)メチルグルコシド OH価=430	-	-	30	10	40		35	30	20	15	20	20
	(c)トリレンジアミン OH価=470	65	65	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	(d)シェークローズ OH価=460	14	14	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	(e)プロピレンジアミン OH価=440	15	15	-	-	-		-	-	-	-	-	-
	(f)ジエタノールアミン OH価=470	6	6	-	-	-		-	-	-	-	-	-
混合ポリオールの平均OH価 (mgKOH/g)		465	465	339	313	352		345	339	326	320	326	326
発泡剤	水	1.5	5.5	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	6.0
	トリクロモノフルオロメタン	46	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-
整泡剤	従来の整泡剤	1.5	1.5	2.0	-	-		-	-	-	-	-	-
	本発明の整泡剤	-	-	-	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
物性	自由発泡密度 (kg/m ³)	21.5	25.2	26.0	25.3	26.2		26.0	25.8	25.5	25.4	28.5	23.2
	パネル発泡密度 (kg/m ³)	29.2	36.8	37.6	36.0	37.8		37.5	37.3	36.9	36.6	40.9	35.1
	接着性	○	×	○	○	×		△	○	○	○	○	△
	寸法安定性	○	△	○	○	△		△	△	△	△	△	○
ボイドの発生状態		○	△	×	△	△		△	△	△	△	△	○

【0043】

【表2】

〈表 2〉

	実 施 例						比 較 例			
	7	8	9	10	11	12	6	7	8	9
x	1	1.5	2	3	1.5	2	0	4	1.5	1.5
y	14	12	12	10	12	12	16	8	12	12
a	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
b	22	20	19	18	18	22	20	20	16	24
c	10	8	7	6	10	6	8	8	12	4
	○	@	○	△	○	○	×	×	×	×



整泡剤の種類

ボイドの発生状態

【0044】表1及び表2から明らかなごとく、比較例1は、従来のポリオール成分に発泡剤として水とトリクロロモノフルオロメタンを使用した従来の代表的硬質ポリウレタンフォームの例を示したものである。特性は良好であるが、今や環境問題となっているCFC発泡剤を使用したものである。

【0045】一方、比較例2は、比較例1の発泡剤を全て水にただけのものであり、環境問題はないが比較例1に比べ接着性及び寸法安定性が劣り、好ましくない。

また、比較例3は、本発明のポリオール組成に発泡剤として水を用い、整泡剤として従来の比較例1と同じものを使用した例であるが、接着性及び寸法安定性は改善されているもののボイドの発生状態が著しく劣り、好ましくない。さらに、比較例4～5は、本発明の整泡剤を組合せて使用したものであるが、ポリオール組成の配合割合が本発明の範囲からはずれた例であり、ボイドの発生状態は良好であるもののそれぞれ比較例4が寸法安定性、比較例5が接着性に劣り、好ましくないことがわか

る。

【0046】これに対して、本発明のポリオール混合物と整泡剤を組み合わせ使用した実施例1～6においては、接着性、寸法安定性いずれも優れており、かつ、ボイドの発生状態も従来の比較例1（過去に実用化されていた代表的なもの）と同等以上に優れていることがわかる。同時に発泡密度も比較例1より大きく、全体としてバランスのとれた物性を示している。

【0047】さらに、表2の実施例7～12及び比較例6～9は、実施例3と同一の組成で、整泡剤の分子量構造を変化させてボイドの発生状態との関係を調べたものである。これより、本発明の分子量範囲のものを使用した実施例7～12についてはボイドの発生が少なく、好ましいが、本発明の分子量範囲からはずれた比較例6～9はボイドの発生が著しく多く、好ましくないことがわかる。

【0048】とりわけ、実施例3に示したように、ポリオール成分として（a）成分80%及び（b）成分20%のポリオール混合物を使用し、かつ、実施例8の分子量構造を有する整泡剤を組合せて使用したものが、密度、接着性、寸法安定性及びボイドの発生状態等の物性バランスが最もよかった。

【0049】以上の実施例に示した如く、発泡剤として環境破壊の恐れが全くない水を使用して、従来品と同等、もしくはそれ以上に面材との接着性や寸法安定性に優れ、かつボイドの発生が極めて少ない、硬質ポリウレタンフォームを得ることができた。このため、各種断熱材としての品質や信頼性を向上できる効果がある。

【0050】以上の実施例では、何れもイソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を使用した。その他ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（MDI）、トリレンジイソシアネート（TDI）及びこれらを部分的に変成した変成イソシアネートなどについても同様の効果を示し、ほぼ同等の結果が得られた。MDIにTDIを混合することも可能であり、その場合には接着性を維持するためにTDIの混合比率を適量にすることが望ましく、20%以下で良好な特性を示した。

【0051】（実施例13）図1は、本発明の硬質ポリウレタンフォームを建築用壁材、保冷車輛の筐体等を構成する断熱材に応用した例を示したものである。まず、図1（a）に示したように、アルミニウムのごとき金属板で形成された扁平な中空筐体1の注入ヘッド2から前記実施例1～12と同一の硬質ポリウレタンフォーム形成用原料成分を含む混合溶液を注入し、同様の方法で発泡、硬化させることにより、図1（b）に示す断面形状の断熱筐体を形成した。

【0052】なお、図1（b）は、図1（a）のA-A'断面を示したものであり、中空部には発泡、硬化した硬質ポリウレタンフォーム4が充てんされている。

【0053】上記混合溶液を中空筐体1へ注入するに当っては、図面を省略したが、中空筐体1は予め保温槽内に多数個別列に格納され35～45℃に保温された状態で一定量注入されたのち、注入ヘッド2が封止される。開口部3は混合溶液注入時のガス抜き口であり、発泡硬化時のガス抜き口を兼ねる。このようにして得られた断熱筐体は、住宅等の建築用壁材となることは勿論のこと、保冷車の外壁を構成する断熱材として、また、その他従来から使用されている分野に有効に適用可能である。

【0054】（実施例14）図2は、本発明の硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の外箱内に充てんされる断熱材として用いた例を示したものである。すなわち、この図は冷蔵庫外箱21の中空部に硬質ポリウレタン24を充てんする様子を模式的に示したものである。手順としては、下記のとおりである。

【0055】（1）冷蔵庫外箱21を、あらかじめ35～45℃に加熱した発泡治具（図示せず）に組込む。

（2）液温30℃に調節した、硬質ポリウレタンフォーム原液を注入ヘッド22から注入する。

（3）注入された原液は発泡し、外箱全体に充填する。

（4）注入後、アフターキュアを行ない、約6分で脱型する。

【0056】なお、同図において、矢印25は硬質ポリウレタンフォームの流れを、23はガス抜き口をそれぞれ示す。ガス抜きとウレタンフォームの流れを考慮して、冷蔵庫外箱21はθの角度で傾斜して保持されている。このようにして、実施例1～12に示したと同様の硬質ポリウレタンフォーム原液（混合溶液）を用い、同様の方法で発泡、硬化することにより表1の物性値を有する硬質ポリウレタンフォームの充てんされた冷蔵庫を製造した。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来から主発泡剤として常用しているトリクロロモノフルオロメタン等のフルオロカーボン系発泡剤（代替物質も含めて）を全く使用せず全て水を使用し、断熱材としてバランスのとれた物性を有する、特に面材との接着性や寸法安定性に優れ、ボイドの発生が少ない硬質ポリウレタンフォームを実現することができ、その応用品を含め初期の目的を達成することができた。このように本発明によれば大気汚染規制対象のCFCを100%削減できる効果があることから、オゾン層破壊の恐れが全くなり、環境保全の上からその意義は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例となる断熱材の製造工程説明図。

【図2】本発明の異なる実施例となる冷蔵庫外箱への硬質ポリウレタンフォームの充てん状況を模式的に示した斜視図。

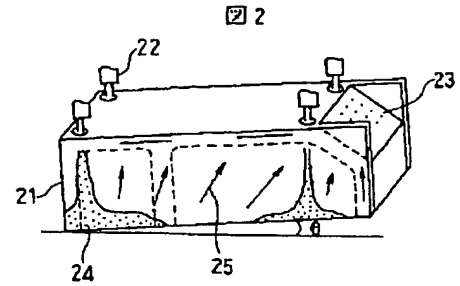
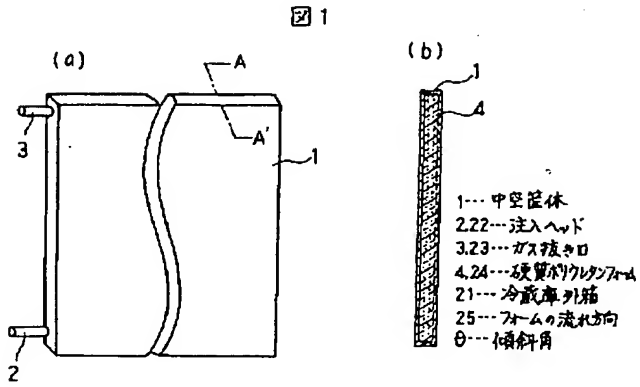
【符号の説明】

1…中空筐体、
2、22…注入ヘッド、3、23…ガス抜き口、
4、24…

硬質ポリウレタンフォーム、21…冷蔵庫外箱、25…
フォームの流れ方向、 θ …傾斜角。

【図1】

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

//(C 0 8 G 18/50

101:00)

C 0 8 L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所